

分子接合技術と接着剤接合の相違

(株)いおう化学研究所

森 邦夫 (Mori Ikuo)

代表取締役社長

〒020-0066 岩手県盛岡市上田4-3-5

☎019-601-2614

緒言

分子接合技術が紹介されてから12年^{1), 2)}になる。この間、たくさんの事例について分子接合技術の実証が行われ、分子接合技術の理論やその特徴の概要^{3), 4)}が明らかとなり、21世紀の物造基盤技術としての重要性を増すと共に、同時に新しい分野の創生や従来技術では不可能な物造技術の創成が可能となっている。12年間の分子接合技術の実証研究をかえりみて、分子接合技術の理論もかなり整理され、合理的な説明が可能となってきていると思う。

しかし、接着剤接合については依然として従来の理論補強するような新しい展開が報告されていなく、その矛盾点はそのまま放置されて、実施例だけが積み重なって膨大な事例として残り、接合技術の原点を曇らせている。

接合技術が物造技術の基盤技術であることを、最近、国もようやく認知し、トランススケールという観点から深掘りしようとしている。しかしながら、「濡れ」に原点を置く接着剤接合において、トランススケールの視点で理論化することが可能かどうか、または意味があることかは、はなはなだ疑問である。

接合強度は被着体、界面結合層および接着体の応力の伝達の結果として発生し、印荷応力の限界に達して破壊する現象に基づいているからであ

る。接合体内部を応力がすみずみまで伝達する構造になっているかの吟味が重要である。同時、接合体の破壊現象が単なる力学的要素だけでなく、材料の化学構造が根底に存在する結果として破壊現象が密接に反映されていることも忘れてはならない。

本稿は、接合技術の原点から端を発して、分子接合技術と接着剤接合の原理を比較し、これらの相違を明らかにすると同時に、分子接合技術の実証例を示して合理性を高め、その概要と特徴を述べることを目的であるが、ここでは分子接合技術の概論としてとらえていただきたい。

接合の必須条件と界面結合

1. 接触

接合現象における必須条件と界面結合に関する要点について、接着剤接合技術と分子接合技術の比較を表1に示す。表1に示されるように、接合の第一条件は被着体と接着体の接触である。両者の接触なくして接合技術は成立することはな

表1 被着体と接着体の見掛け及び真実接触

| | 必要条件 | 界面結合 | ポイント | 接着剤接合 | 分子接合技術 |
|---|--------|------------|----------------|-------|--------|
| 1 | 接触 | 分子間距離 | 真実接触面積 | 「濡れ」 | 圧力 |
| 2 | 濡れ | 分子間力 | $G \leq 0$ の内容 | 熱力学 | 距離 |
| 3 | 界面層安定化 | $G \leq 0$ | 絶対的安定 | 不十分 | 十分 |

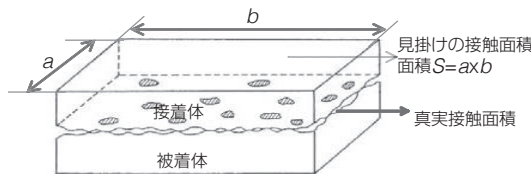


図1 被着体と接着体の見掛け及び真実接触

表2 負荷荷重(W)と真実接触面積(見掛け接触面積(S))

| 負荷荷重(W) | A(cm ²)/S(cm ²) |
|---------|---|
| 300 | 1/130(0.77%) |
| 100 | 1/700(0.14%) |
| 20 | 1/10,000(0.01%) |
| 3 | 1/170,000(0.00059%) |

い。接合操作により得られる接合体(接合した物)において被着体面と接着体面が近づいて触合うことを接触といい、接触状態が継続および維持されていて、特別な力を加えることなくして元に戻ることや元の2面に分かれることがない状態にある場合を接合しているといい、得られた物および製品を接合体と定義する。

被着体と接着体が固体の時、両者の表面に必ず粗さが存在するので、被着体面と接着体面の接触において両者の界面に、図1に示されるように接触しない部分が存在^{5), 6)}する。接触しない部分は接合していないことになる。固体面間の接触において実際に接触している部分(真実接触面)^{7), 8)}は非常に小さな面積であり、面間に負荷される圧力、被着体および接着体の表面粗さや硬度⁹⁾の影響を受ける。

表2は一定負荷(面圧)における固体面(1cm²)間の見掛けの接触面積と真実接触面積の比率を示している。面圧が小さい時は実際に接触している面積は非常に小さい。面圧を100倍上げたとしても、真実接触面積はたかだか1%にも満たない。そして固体間の真実接触面積を容易に知ることは困難であり、ここに接合技術の難しさがある。

分子接合技術においては被着体面と接着体面の接触の原点を接触面圧と界面反応性においている。被着体面と接着体面に圧力を負荷したとき、図2に示されるように接触面積は非常に小さいけれども、接触する部分(真実接触割合)⁸⁾は必ず存

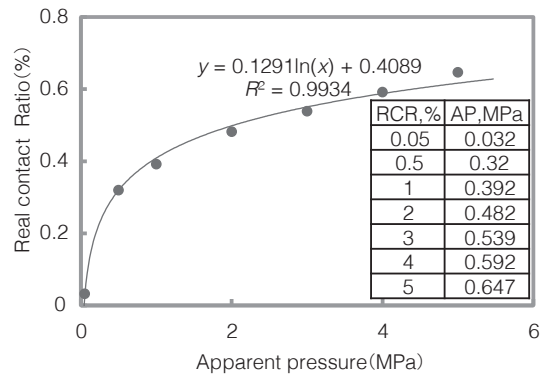


図2 被着体と接着体の見掛け及び真実接触

在する。分子接合技術においては接触した部分の界面で界面反応が起こり、共有性結合が生成する仕組みになっているので、最初の接触部分のまわりの被着体と接着体間界面における接触距離が共有性結合の生成する範囲内に入っていることになる。したがって、この接触界面の共有性結合が生成する接触面積が増加の方向へシフトして存在することになる。

このように、面圧・温度および時間の影響⁹⁾を受けて、界面接触距離が次から次へと共有性結合の生成範囲¹⁰⁾に入り、界面層に共有性結合が加速度的に生成する。分子接合技術においては接着剤接合のように「濡れ」に接触の原点を置く必要がないのが分子接合技術の化学的な特徴である。

一方、接触には接触する材料の違いによって、有機分子の分子間接触、金属と半導体のオーミ接触およびショットキー接触などに分類することができる。有機分子の接触距離は構成する原子の大きさにもよるがおよそ0.5 ± 0.2nmを中心とした範囲の距離であると考えてもよいのではないか。オーミ接触距離やショットキー障壁の距離はおよそ20数nmと大きいことが特徴である。

2. 濡れ

「濡れ」は接着剤接合を支える基本的な概念である。この理論に従えば、被着体に対する接着体の接触を確保する方法について示していることになる。接着剤接合においても上記材料間の接触は絶対的第一因子である。接着剤が被着体によく濡れるためには、接着剤分子・原子団および原子が被着体までの接触距離が0.5 ± 0.2nmの範囲内まで

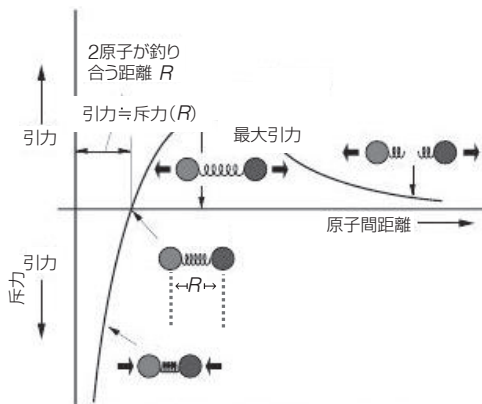


図3 原子間の接触結合状態と距離

近づくことを必要とする。被着体面と接着体面がよく接触して、濡れるかどうかはFlory およびHugginsの溶剤-ポリマー相互作用定数 χ から知ることができる。

この被着体と接着体の混合の自由エネルギー変化量、 ΔG_m は式1で示される。

$$\Delta G_m/RT = n_1 \ln \Phi_1 + \chi \Phi_1 \Phi_2 (n_1 + mn_2) \quad (1)$$

R : ガス定数、 T : 絶対温度、 n_1 : 溶剤のモル数、 n_2 : ポリマーのモル数、 Φ_1 : 溶剤の容積分率、 Φ_2 : ポリマーの容積分率、 m : ポリマーと溶剤のモル容積比、 χ : 溶剤-ポリマー相互作用定数。

ここで溶剤とは接着体を、ポリマーとは被着体を意味する。 $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$ であるから、 $n_1 \ln \Phi_1$ と $n_2 \ln \Phi_2$ は負である。したがって、 $\chi \Phi_1 \Phi_2 (n_1 + mn_2)$ がゼロに近いほど、 ΔG は小さくなる。Floryによれば、 χ は最大臨界値 χ_c として、下式(2)が与えられる。

$$\chi_c = 1/2(1 - 1/\sqrt{m})^2 \quad (2)$$

m は無限大に大きいので、 $\chi_c \approx 0.5$ である。実験値としては $0 < \chi_c < 0.55$ であり、 $0.5 < \chi_c < 0.55$ の範囲が溶解臨界値、濡れがたい範囲であり、 0.55 以上で相分離状態になる。 $0.45 < \chi_c < 0.5$ の範囲は貧溶媒状態で接合しがたい状態、破壊面は接合と非接合の混合状態である。 χ 値はエンタルピー変化量 χ_H とエントロピー変化量 χ_S からなり、 m が非常に大きいので、エントロピー変化分の寄与がおよそ0.34と大きく、接合に寄与するエンタルピー寄与分がおよそ0.11程度で小さく、接合界面の生成のエネルギーマッチングが容易でない。

接着剤接合の課題の1つは、材料依存性が高いことにある。これは以下に述べるような理由による。接着体として重合性および重縮性の低分子化合物を用いると、エンタルピー寄与分が減少し、同時にエントロピー寄与分が増加するので、結果としてエンタルピー変化量(ΔH)がゼロに近づく結果、 $\Delta G < 0$ となり、濡れやすく接着しやすくなる。

接着剤接合技術は新規材料に関して、接合体の特性および最適な接合条件の選択に課題があり、この課題を克服する手段を見出すのは容易でない。

一般に、固体間の真実接触面積¹⁰⁾が小さいので、接触の原点を「濡れ」現象に求めている。しかし、接触の視点からみると固体間の濡れには上記に示したように、限界があり、固体の被着体に対して液体または流動体の接着体を用いている。この場合も被着体と接着体の界面結合は分子間力であるので、以下に述べるように重要な課題は原理的に解決されてない。

一方、分子接合技術では被着体と接着体の界面層に共有性結合が生成するように、あらかじめそれぞれの面に仕掛けが施されており、両面間がある距離まで近づくと反応が起り、共有性結合が生成するので、面間に圧力を負荷して界面接触距離を短縮すると同時に適当な温度環境を選択することが重要となる。

3. 界面層の安定化

原子間の相互作用の視点から界面層の安定化を述べる。図3に示される原子間の接触状態と距離との間にいくつかの接合状態が存在¹¹⁾する。2原子の核間距離が近い時、原子核間に静電的な斥力が働き、原子核間が広がり、電子の共有状態で安定化する。いわゆる共有性結合が生成する場合である。原子核間がさらに広がり、原子間に引力が働き、分子間力により安定な状態が存在する。「濡れ」現象における原子間および分子間の距離はこの時の安定な状態を示す。加えて、原子間や分子間の距離がさらに大きくなると、両者を拘束するエネルギーはゼロに近づき、安定状態は存在しない。

接触界面層における原子または分子の距離的安